

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-011347

(43)Date of publication of application : 16.01.2001

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

B41J 2/01

B41M 5/00

(21)Application number : 11-184670

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 30.06.1999

(72)Inventor : TSUTSUMI TAKEHIRO

HIDAKA YOSHIKI

SAWADA MICHITAKA

(54) AQUEOUS INK FOR INJECT PRINTING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject ink good exhibiting a color development, high print density and excellent waterproof and light stability by including a ligand comprising each specified dye and compound in a polymer particle water dispersion.

SOLUTION: This ink includes a polymer particle water dispersion containing a ligand C comprising a dye A capable of coordinating at least bidentate and a compound B containing a metal ion capable of coordinating with the dye. The above mentioned polymer is preferably copolymerized a silicon macromer represented by the formula: $X(Y)_nSi(R1)_3m(Z)_m$ (X is a polymerizable unsaturated group; Y is a bivalent linkage group; R1 is H, a lower alkyl, an aryl or the like; Z is a univalent residue of a siloxane polymer having ≥ 300 number-average molecular weight; m is 1-3; n is 0 or 1), more than one selected from (meth) acrylic monomers having no salt forming group and a polymerizable unsaturated monomer having a salt forming group or the like.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-11347

(P2001-11347A)

(43) 公開日 平成13年1月16日 (2001.1.16)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

2 C 0 5 6

B 4 1 J 2/01

B 4 1 M 5/00

E 2 H 0 8 6

B 4 1 M 5/00

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y 4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平11-184670

(22) 出願日

平成11年6月30日 (1999.6.30)

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 堤 武弘

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所
内

(72) 発明者 日高 由季

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所
内

(74) 代理人 100095832

弁理士 細田 芳徳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用水系インク

(57) 【要約】

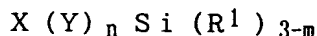
【課題】 発色性が良好で、印字濃度が高く、耐水性及び耐光性に優れたインクジェット記録用水系インクを提供すること。

【解決手段】 金属イオンと2座以上で配位しうる染料Aと該染料Aと配位しうる金属イオンを含む化合物Bとの配位体Cを含むポリマー粒子の水分散体を含有してなるインクジェット記録用水系インク。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属イオンと2座以上で配位しうる染料Aと該染料Aと配位しうる金属イオンを含む化合物Bと*



(式中、Xは重合可能な不飽和基；Yは2価の結合基；R¹はそれぞれ同一であっても異なってもよい水素原子、低級アルキル基、アリール基又はアルコキシ基；Zは共重合条件下で本質的に非反応性であり、300以上の数平均分子量を有する1価のシロキサンポリマーの残基；mは1～3の整数；nは0又は1を示す)で表されるシリコンマクロマー及び塩生成基を有しない(メタ)アクリルアミド系モノマーからなる群より選ばれた1種以上と、塩生成基を有する重合性不飽和モノマーと、これらのモノマーと共重合可能なモノマーとを含有するモノマー組成物を共重合させてなるポリマーである請求項1記載の水系インク。

【請求項3】 金属イオンと2座以上で配位しうる染料A及び該染料Aと配位しうる金属イオンを含む化合物Bの少なくとも1つが、有機溶媒に溶解しうるものである請求項1又は2記載の水系インク。

【請求項4】 水分散体中のポリマー粒子の平均粒径が20～200nmである請求項1～3いずれか記載の水系インク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット記録用水系インクに関する。更に詳しくは、耐光性及び耐水性に優れたインクジェット記録用水系インクに関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式は、非常に微細なノズルからインク液滴を記録部材に直接吐出、付着させて、文字や画像を得る記録方式である。この方式は、使用する装置が低騒音で操作性がよいという利点のみならず、カラー化が容易であり、かつ記録部材として普通紙を使用しうるという利点があるため、近年、インクジェットプリンタに幅広く使用されている。

【0003】インクジェットプリンタに使用されるインクには、ノズルにインクが目詰まりするのを防止するために、通常、水溶性染料及び多価アルコールが用いられている。しかしながら、このインクには、水溶性染料が耐水性に劣るという欠点がある。

【0004】インクジェット記録用インクの耐水性を向上させるために、インクに顔料を用いること(特開平4-28776号公報)、非水系液媒体を用いること(特

2

*の配位体Cを含むポリマー粒子の水分散体を含有してなるインクジェット記録用水系インク。

【請求項2】 ポリマーが、式(I)：



開平4-261478号公報)、耐水性に優れた染料を用いること(米国特許第4963189号明細書)等が提案されている。しかしながら、これらのインクには、印字濃度の低下を招いたり、耐光性に劣るという欠点がある。

【0005】また、染料の耐光性を改善する方法として、染料に金属イオンを配位させる方法が一般に知られており、この方法をインクジェット用染料の製造に使用し、染料と金属イオンを同じインクに含有させることが提案されている(特開平8-156399号公報)。しかしながら、この方法には、染料に金属イオンを配位させることにより、水に対する溶解度が低下するため、染料が沈澱し、インクジェットのノズルで目詰まりを生じるおそれがあるという欠点がある。

【0006】そこで、染料と金属イオンを同じインクに含有させずにそれぞれ異なるインクに含有させるか、あるいは染料及び金属イオンの一方をインクに含有させ、その他方を紙に含有させて、印刷する際に紙面上で両者を混合する方法が提案されている。しかしながら、この方法には、2種類のインクを必要とするという欠点や、普通紙には適用することができないという欠点がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、発色性が良好で、印字濃度が高く、耐水性及び耐光性に優れたインクジェット記録用水系インクを提供することを目的とする。

【0008】

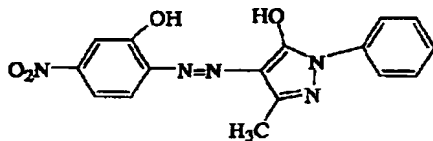
【課題を解決するための手段】本発明は、金属イオンと2座以上で配位しうる染料A(以下、単に「染料A」という)と該染料Aと配位しうる金属イオンを含む化合物B(以下、単に「化合物B」という)との配位体C(以下、単に「配位体C」という)を含むポリマー粒子の水分散体を含有してなるインクジェット記録用水系インクに関する。

【0009】

【発明の実施の形態】染料Aとしては、配位子となりうる官能基(例えば、OH基、COOH基、ヘテロ複素環等)を2個以上有する染料を用いることができる。その代表例としては、式(II)：

【0010】

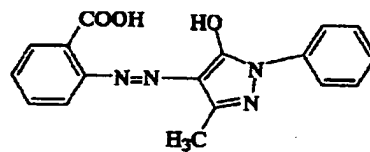
【化1】



(II)

(3)

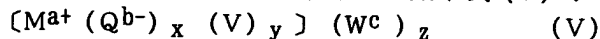
【0011】で表わされる染料、式(III)：
【0012】



(III)

【0013】で表わされる染料等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を混合して用いることができる。これらの染料Aの中では、有機溶媒に溶解しうるものが好ましく、有機溶媒に溶解し、金属イオンと3座で配位可能な染料がより好ましい。

【0014】化合物Bとしては、金属イオンと無機アニオン又は有機アニオンとの塩、配位金属イオン錯体等が挙げられる。化合物Bの具体例としては、式(V)：



(式中、Mは金属原子、Qはアニオンの配位子、Vは中性の配位子、Wは対イオン；aは1～5の整数、bは1～6の整数、cは0を除く-2～2の数、x、y及びzはそれぞれ0～6の整数を示す)で表される化合物が挙げられ、これらは、それぞれ単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0015】 M^{a+} で示される金属イオンとしては、銅(I, II)、銀(I)、金(III)、亜鉛(II)、アルミニウム(III)、ガリウム(III)、ケイ素(IV)、チタン(IV)、ジルコニウム(IV)、クロム(III)、マンガン(II, III)、鉄(II, III)、ルテニウム(II, III, IV)、コバルト(II, III)、ロジウム(II, III)、ニッケル(II)、パラジウム(II)、白金(II, IV)等が挙げられる。これらの中では、2座配位の染料を使用する場合には、4座又は6座で配位しうる遷移金属イオンが好ましく、3座配位の染料を使用する場合には、6座で配位しうる遷移金属イオンが好ましい。特に好ましい遷移金属イオンとしては亜鉛(II)、ニッケル(II)、コバルト(II, III)、銅(II)、ロジウム(II, III)、ルテニウム(II, III)、パラジウム(II)及び白金(II, IV)が挙げられる。

【0016】 Q^{b-} で示されるアニオンの配位子としては、ハライドイオン(フルオライド、クロライド、ブロマイド、アイオダイド等)、硝酸イオン、硫酸イオン、炭酸イオン、カルボキシレートイオン、ヒドロキシイオン、シアノイオン、ペルオキシイオン、アセチルアセトナトイオン及びその誘導体、サリチルアルデヒドのフェノラートイオン及びその誘導体、グリシナトイオン、チオシアナートイオン、アジドイオン、オキサラートイオン、硫酸イオン、オキサライトイオン等が挙げられる。

【0017】Vで表される中性の配位子は、アンモニ

ア、水、トリフェニルホスフィン、エチレンジアミン、1,3-プロパンジアミン、2,2',2''-ピピリジン、1,10-フェナントリン、グリシンアミド、ジエチレントリアミン、2,2',2''-ターピリジン、トリエチレンテトラミン等が挙げられる。

【0018】 W^c で表される対イオンは、電荷を中性にするために、必要に応じてアニオン又はカチオンとなる。このようなアニオンとしては、ハライドイオン、亜硫酸イオン、硫酸イオン、アルキル又はアリールスルホン酸イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、過塩素酸イオン、カルボキシレート(アセテート、トリフルアセテート、ステアリレート等)、サリシネート、ベンゾエート、ヘキサフルオロホスフェート、テトラフルオロボレート等が挙げられ、また、カチオンとしては、リチウム(I)、ナトリウム(I)、カリウム(I)、アンモニウム、ホスフォニウム等が挙げられる。

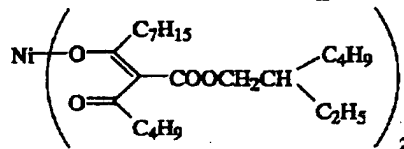
【0019】化合物Bの具体例としては、塩化亜鉛、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、酢酸亜鉛、塩化ニッケル(II)、酢酸ニッケル(II)、ステアリン酸ニッケル(II)、ビス(2,4-ペンタンジオナト)ジアクアニッケル(I)、ビス(3-メトキシカルボニル-2,4-テトデカンジオナト)ニッケル(II)、トリス(グリシンアミド)ニッケル(II)、テトラフェニルホウ酸塩、酢酸コバルト(II)、チオシアン酸コバルト(II)、ヘキサアンミンコバルト(III)塩化物、シス-ジクロロテトラアンミンコバルト(III)塩化物、テトラニトロジアミンコバルト(III)酸アンモニウム、硫酸銅(II)、テトラフルオロホウ酸銅(II)、ビス(エチレンジアミン)銅(I)硫酸塩、塩化ロジウム(II)、硫酸ロジウム(I)、ヘキサアンミンロジウム(III)塩化物、ヘキサシアノロジウム酸(III)カリウム、ヘキサアンミンルテニウム(III)臭化物、ヘキサシアノルテニウム(II)酸カリウム、テトラクロロパラジウム(II)酸アンモニウム、テトラアンミンパラジウム(II)塩化物、テトラアンミン白金(II)塩化物、ヘキサアンミン白金(IV)塩化物、トリス(エチレンジアミン)白金(IV)塩化物、式(IV)：

【0020】

【化3】

(4)

5



6

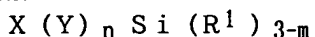
(IV)

【0021】で表される化合物等が挙げられる。これらの中では、有機溶媒に溶解しうるもの、特に式(IV)で表される化合物が好ましい。

【0022】ポリマー100重量部に対する染料Aの量は、十分な印字濃度及び十分な発色性を発現させる観点から、50～300重量部、好ましくは100～150重量部であることが望ましい。

【0023】ポリマー中における化合物Bの含有量は、十分な耐光性を発現させる観点から、染料Aと配位するのに要する化学量論量の0.8～1.0倍であることが好ましく、1～1.5倍であることがより好ましい。

【0024】なお、染料A及び化合物Bをそれぞれ原料として用い、両者があらかじめ配位されていないもので*



(式中、Xは重合可能な不飽和基；Yは2価の結合基； R^1 はそれぞれ同一であっても異なってもよい水素原子、低級アルキル基、アリール基又はアルコキシ基；Zは共重合条件下で本質的に非反応性であり、300以上の数平均分子量を有する1価のシロキサンポリマーの残基；mは1～3の整数；nは0又は1を示す)で表されるシリコンマクロマー及び塩生成基を有しない(メタ)アクリルアミド系モノマーからなる群より選ばれた1種以上と、塩生成基を有する重合性不飽和モノマーと、これらのモノマーと共重合可能なモノマーとを含有するモノマー組成物を共重合させて得られたポリマーが特に好ましい。

【0026】式(I)で表されるシリコンマクロマーにおいて、Xは、共重合可能な不飽和基を示す。その例としては、 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ 等の基が挙げられる。Yは2価の結合基を示すが、具体的には $-\text{COO}-$ 基、 $-\text{COOC}_d\text{H}_{2d}-$ 基(dは1～5の整数を示す)、フ

*あることが、染料Aと化合物Bとをあらかじめ配位させるという煩雑な工程が不要である点、及びあらかじめ両者が配位されている染料(以下、染料Dという)の場合のように目的とする物性に応じて所望の染料Aと化合物Bとを組み合わせることができないということを回避する点から、好ましい。

【0025】ポリマーとしては、塩生成基を有する重合性不飽和モノマーと、このモノマーと共重合可能なモノマーとを含有するモノマー組成物を共重合させて得られたものが好ましい。該ポリマーは、染料Aの少なくとも一部を該ポリマー中に含有し得るものが好ましい。また、該ポリマーは、塩生成基を有することが安定な水分散体を得るという観点から好ましい。更に、式(I)：

$\text{X}(\text{Y})_n \text{Si}(\text{R}^1)_{3-m}(\text{Z})_m$ (I)
エニレン基等が挙げられる。これらの中では、 $-\text{COOC}_3\text{H}_6-$ 基が好ましい。

【0027】 R^1 は、水素原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～4の低級アルキル基；フェニル基等のアリール基；メトキシ基等の炭素数1～4のアルコキシ基を示す。これらの中では、メチル基が好ましい。

【0028】Zは、300以上の数平均分子量を有する1価のシロキサンポリマーの残基である。Zは、好ましくは数平均分子量500～5000のジメチルシロキサンポリマーの残基である。

【0029】mは、1～3の整数であるが、好ましくは1である。nは、0又は1であるが、好ましくは1である。

【0030】シリコンマクロマーの例としては、式：

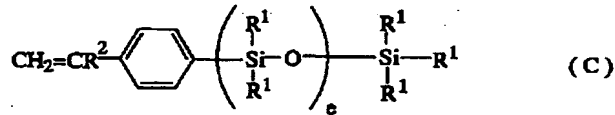
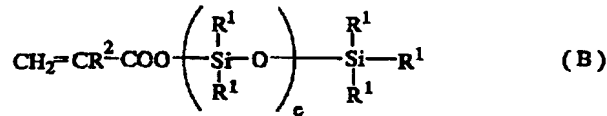
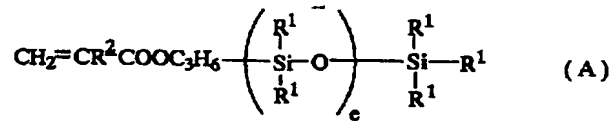
【0031】

【化4】

(5)

7

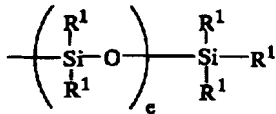
8



【0032】〔式中、 R^1 は前記と同じ、 R^2 は水素原子又はメチル基、Eは式：

【0033】

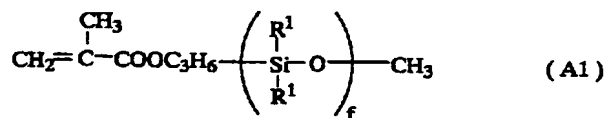
【化5】



【0034】（式中、 R^1 は前記と同じ。eは5～65の数を示す）で表される基、eは前記と同じ）で表される化合物等が挙げられる。これらの化合物の中では、式（A）で表される化合物が好ましく、中でも特に、式（A1）：

【0035】

【化6】



【0036】（式中、 R^1 は前記と同じ。fは数平均分子量が500～2000となる数を示す）で表される化合物が好ましい。

【0037】塩生成基を有しない（メタ）アクリルアミド系モノマー〔アクリルアミド系モノマー又はメタクリルアミド系モノマーをいう。以下同じ〕としては、例えば、特開平10-279873号公報に記載のモノマー等が挙げられる。それらの中では、N,N-ジメチルアクリルアミド及び N-tert-ブチルアクリルアミドが好まし

い。

【0038】シリコンマクロマー及び（メタ）アクリルアミド系モノマーは、それぞれ単独で又は混合して用いることができる。

【0039】塩生成基を有する重合性不飽和モノマーとしては、塩生成基を有する、カチオン性モノマー及びアニオン性モノマーが挙げられる。これらのカチオン性モノマー及びアニオン性モノマーとしては、例えば、特開平10-279873号公報記載のモノマー等が挙げられる。

【0040】塩生成基を有するカチオン性モノマーとしては、不飽和3級アミン含有モノマー、不飽和アンモニウム塩含有モノマー等が挙げられる。その好ましい代表例としては、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N-(N',N'-ジメチルアミノエチル)アクリルアミド、N-(N',N'-ジメチルアミノエチル)メタクリルアミド等が挙げられる。

【0041】塩生成基を有するアニオン性モノマーとしては、不飽和カルボン酸モノマー、不飽和スルホン酸モノマー、不飽和リン酸モノマー等が挙げられる。その好ましい代表例としては、アクリル酸、メタクリル酸等が挙げられる。

【0042】前記モノマーと共重合可能なモノマーとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-アミル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル等のアクリル酸エステル類；メ

(6)

9

タクリル酸メチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-アミル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、ポリエチレングリコールメタクリレート等のメタクリル酸エステル類；スチレン、ビニルトルエン、2-メチルスチレン等のスチレン系モノマー；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等のヒドロキシル基含有アクリレート及びメタクリレート；片末端に重合性官能基を有するビニル系ポリマーからなるビニル系マクロマー、片末端に重合性官能基を有するポリエステルからなるポリエステル系マクロマー、片末端に重合性官能基を有するポリウレタンからなるポリウレタンマクロマー、片末端に重合性官能基を有するポリアルキルエーテルからなるポリアルキルエーテルマクロマー等が挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

【0043】モノマー組成物におけるシリコーンマクロマー及び塩生成基を有しない（メタ）アクリルアミド系モノマーからなる群から選ばれた1種以上の含有量は1～40重量%、好ましくは2～20重量%、塩生成基を有する重合性不飽和モノマーの含有量は2～40重量%、好ましくは5～20重量%、これらのモノマーと共重合可能なモノマーの含有量は60～90重量%、好ましくは70～85重量%であることが望ましい。

【0044】なお、モノマー組成物には、必要により、重合連鎖移動剤を含有させてもよい。

【0045】ポリマーは、前記モノマー組成物を塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の公知の重合法により、モノマー組成物を共重合させることによって得ることができる。これらの方法の中では、特に溶液重合法が好ましい。

【0046】溶液重合法を採用する際に使用される溶剤としては、エタノール、プロパノール等の脂肪族アルコール；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；酢酸エチル等のエステル類；ベンゼン、トルエン等の芳香族溶剤等の有機溶剤が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0047】ポリマーの重量平均分子量は、後述する製造例1～2に示す条件の下でゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したとき、3000～80000、好ましくは3000～50000であることが、プリンタヘッドの焦げ付きを防止し、印刷後のインクの耐久性を向上させる観点から好ましい。

【0048】また、前記ポリマーは、DSC（示差走査熱量計）により測定されるT_g（ガラス転移点）が圧電素子を用いたインクジェット記録方式では20℃以上であることが好ましく、熱エネルギーを用いたインクジェット記録方式では30℃以上であることが好ましく、特に圧電素子方式及び熱エネルギー方式の両方式において40

10

～150℃であることが好ましい。

【0049】染料Aと化合物Bとの配位体Cを含むポリマー粒子の水分散体を製造するには、まず染料A、化合物B及びポリマーを有機溶媒に溶解させる。この場合、有機溶媒100重量部に対して、染料A10～30重量部、好ましくは15～25重量部、化合物B10～30重量部、好ましくは15～25重量部、またポリマー30～100重量部、好ましくは35～50重量部を使用することが、得られる水系インクの安定性の観点から望ましい。この場合、有機溶媒としては、水不溶性有機溶媒が乳化時の乳化物の安定性の観点から好ましい。なお、前記染料A及び化合物Bを原料として用いる代わりに染料Dを用いる場合、染料Dの量は、得られる水系インクの安定性の観点から、有機溶媒100重量部に対して、20～60重量部、好ましくは30～50重量部であることが望ましい。

【0050】水不溶性有機溶媒としては、25℃での水に対する溶解度が3重量%以下のものが、染料Aや染料Dの晶析を防止する観点から好ましい。その例としては、ベンゼン、トルエン等の芳香族溶媒；ヘプタン、ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族溶媒；塩化メチレン、1,1,1-トリクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化脂肪族溶媒等が挙げられる。

【0051】次に、染料A、化合物B及びポリマーを含む有機溶媒溶液に水を添加する。該ポリマーが塩生成基を有する場合には、中和剤及び水を添加し、該ポリマー中の塩生成基をイオン化する。水、又は中和剤と水を添加した後、乳化する。この際、必要に応じて界面活性剤を添加してもよい。

【0052】中和剤として、塩生成基の種類に応じて酸又は塩基を選択すればよい。酸としては、塩酸、硫酸等の無機酸、酢酸、プロピオン酸、乳酸、コハク酸、グルコン酸等の有機酸が挙げられる。また、塩基としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノメタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の3級アミン、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。

【0053】中和度には特に限定がない。通常、水系インクの液性が弱塩基性～中性となるように中和することが望ましい。また、水の量は、有機溶媒100重量部に対して150～1000重量部程度であることが好ましい。

【0054】前記界面活性剤には、特に限定がない。その例としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルカン又はオレフィンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキル又はアリーールエーテル硫酸エステル塩、アルキルリン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、エーテルカルボキシレート、アルキルスルホコ

(7)

11

ハク酸塩、 α -スルホ脂肪酸エステル、脂肪酸塩、高級脂肪酸とアミノ酸の縮合物、ナフテン酸塩等のアニオン界面活性剤；脂肪酸族アミン塩、第4級アンモニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩等のカチオン界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、アルキル（ポリ）グリコシド等のノニオン界面活性剤等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0055】次に前記のように乳化した後、該乳化物から有機溶媒を除去するとともに、必要により所定量の水を除去することにより、所定量の固形分濃度を有する水系インクが得られる。

【0056】乳化は、有機溶媒除去前のポリマー粒子の平均粒径が100～500nmとなるように分散させることが好ましい。乳化の際に使用しうる乳化機としては、超音波乳化機、高圧ホモジナイザー、膜乳化機等が挙げられる。

【0057】有機溶媒の除去は、20～100℃の温度、好ましくは30～60℃の温度で蒸発することによって行なうことが好ましい。この際、有機溶媒の除去は、水系インクの表面張力が低くなってにじみが大きくならない程度にまで行なうことが好ましい。

【0058】かくして得られた水系インクに含まれるポリマー粒子の平均粒径は、インクのにじみが発生するのを回避し、水系インクにおけるポリマーの分散安定性を向上させる観点から、10～500nmであることが好ましく、20～200nmであることがより好ましい。

【0059】ポリマー粒子の中には、染料Aと化合物Bとの配位体Cが含まれている。染料Aがポリマー粒子中に含まれていることは、水系インクの媒体中に着色した不溶解の染料Aの結晶が実質的に存在していないことによって確認することができる。更に、水系インクのスペクトル特性は、有機溶媒に溶解した染料溶液のそれと等価であるから、染料Aによる着色がポリマー粒子中に含まれている染料Aに基づくものであることを確認することができる。

【0060】水系インクにおけるポリマーの固形分量は、印字濃度を向上させる観点及びインクジェットプリンタのノズル先端での目詰まりを防止する観点から、1～30重量%、好ましくは2～15重量%、より好ましくは2～10重量%であることが望ましい。

【0061】本発明の水系インクには、多価アルコール類、アミノ酸類等の湿潤剤、分散剤、シリコーン系等の消泡剤、カチオン、アニオン又はノニオン系の各種界面活性剤等の表面張力調整剤、クロロメチルフェノール系等の防黴剤、EDTA等のキレート剤、亜硫酸塩等の酸素吸収剤等の各種添加剤を添加することもできる。

12

【0062】水系インク20℃における粘度は、特にインクジェットプリンタに使用したときの吐出の安定性の観点から、0.5～5mPa・sであることが好ましく、1～3mPa・sであることがより好ましい。また、水系インクの20℃における表面張力は、被印字物への浸透性の点から、20～50mN/mであることが好ましく、30～45mN/mであることがより好ましい。

【0063】

10 【実施例】製造例1～2

攪拌機、還流冷却管、滴下ロート、温度計及び窒素ガス導入管を取り付けた反応容器に、溶媒としてメチルエチルケトン20重量部、モノマー及び重合連鎖移動剤として、表1の「初期仕込モノマー」に記載のモノマー及び重合連鎖移動剤（メルカプトエタノール）を仕込み、窒素ガス置換を十分に行なった。

【0064】一方、滴下ロート中に、表1の「滴下モノマー」に記載のモノマー及び重合連鎖移動剤（メルカプトエタノール）、メチルエチルケトン60重量部、並びに2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）0.2重量部を十分に窒素ガス置換を行なった後に仕込んだ。

【0065】窒素ガス雰囲気下、反応容器内の混合溶液を攪拌しながら65℃まで昇温し、滴下ロート中の混合溶液を3時間かけて徐々に滴下した。滴下終了後から2時間経過後に、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）0.1重量部をメチルエチルケトン5重量部に溶解した溶液を添加し、更に65℃で2時間、70℃で2時間熟成させることにより、ポリマー溶液を得た。

【0066】得られたポリマー溶液を、減圧下、105℃で2時間加熱して溶媒を除去することによってポリマーを単離した。

【0067】次に、得られたポリマーの重量平均分子量をポリスチレンを標準物質として、0.5%テトラヒドロフラン溶液を用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定した。その結果を表1に示す。

【0068】なお、表1に示すモノマーの名称及び略称は、以下のことを意味する。

t-BMA：ターシャリーブチルメタクリレート

HEMA：2-ヒドロキシエチルメタクリレート

PEGMA：ポリエチレングリコールメタクリレート

MAA：メタクリル酸

LMA：ラウリルメタクリレート

St：スチレン

Siマクロマー：シリコーンマクロマー〔チッソ（株）

製、品番：FM-0711〕

【0069】

【表1】

(8)

13

14

製造例番号		1	2
初期仕込モノマー	t-BMA	13	—
	HEMA	3	3
	PEGMA	3	2
	MAA	2	2
	Siマクロマー	—	2
	St	—	6
	LMA	—	5
モノマー		0.2	0.2
滴下モノマー	t-BMA	52	—
	HEMA	12	12
	PEGMA	8	8
	MAA	8	8
	Siマクロマー	—	8
	St	—	24
	LMA	—	20
モノマー		0.8	0.8
ポリマーの重量平均分子量		18000	21000

(注) 表中の各成分の使用量は、いずれも重量部を示す。

【0070】実施例1～2及び比較例1

製造例1～2で得られたポリマー50gと、表2に示す染料50gと、染料に対して配位するのに要する化学量論量の前記式(IV)で表される化合物(化合物B)とをメチルエチルケトン200gに添加し、完全に溶解させ、攪拌下で表2に示す中和剤を塩生成基を100%中和させる量で添加し、共重合体中の塩生成基を中和し、これにイオン交換水1500gを添加した後、マイクロフルイダイザーM110EH(みづほ工業(株)製、商品名)で乳化し、次いで減圧下で60℃でメチルエチルケトンを除去し、更に一部の水を除去することにより濃縮し、配位体Cを含むポリマー粒子の水分散体を得た。

【0071】次に、得られた水分散体80g、ジエチレングリコール10g及びイオン交換水10gを混合し、得られた分散液を孔径0.2μmのフィルターによって濾過し、ごみ及び粗大粒子を除去して、水系インクを得た。

【0072】得られた水系インクの物性として、印字濃度、耐光性、耐水性及び平均粒径を以下の方法に従って測定した。その結果を表2に示す。

【0073】(1) 印字濃度

印字は、バブルジェットプリンター(キャノン(株)製、型番:BJC-430)を用い、PPC用再生紙(日本加工製紙(株)製)にベタ印字を行ない、25℃で24時間自然乾燥させた後、その光学濃度をマクベス濃度計(マクベス社製、品番:RD918)で測定した。

【0074】(2) 耐光性

前記バブルジェットプリンターを用い、前記と同じPPC用再生紙にベタ印字を行ない、25℃で24時間自然乾燥させて試料を得た。その試料の特定の印字箇所の印字濃度(照射前)を前記マクベス濃度計を用いて測定した。

【0075】次に、低温サイクルキセノンロングライフフュードメーター(スガ試験機(株)製)を用いて、試料に紫外線10000kJ/m²を照射した。その後、前記と同様にして照射前と同じ特定の印字箇所の照射後の印字濃度を測定し、耐光性を式：

$$〔耐光性(%)〕 = 〔照射後の印字濃度〕 / 〔照射前の印字濃度〕 \times 100$$

に従って求め、以下の評価基準に基づいて評価した。

【0076】〔評価基準〕

◎：耐光性が95%以上

○：耐光性が90%以上、95%未満

△：耐光性が80%以上、90%未満

×：耐光性が80%未満

【0077】(3) 耐水性

前記(2)耐光性で得られた試料(紫外線照射前)の特定の印字箇所の印字濃度を測定した後、これを静水中に垂直に10秒間浸漬し、そのまま垂直に引き上げた。25℃で24時間自然乾燥させた後、前記と同様にして浸漬前と同じ箇所の印字の印字濃度を測定し、耐水性を式：

$$〔耐水性(%)〕 = 〔浸漬後の印字濃度〕 / 〔浸漬前の印字濃度〕 \times 100$$

に従って求め、以下の評価基準に基づいて評価した。

【0078】〔評価基準〕

◎：耐水性が95%以上

○：耐水性が90%以上、95%未満

△：耐水性が80%以上、90%未満

×：耐水性が80%未満

【0079】(4) 平均粒径

コールターカウンターN4(コールター社製)を用いて、平均粒径を測定した。

【0080】

【表2】

(9)

15

16

実施例番号		実施例 1	実施例 2	比較例 1
染料		式(II)の染料	式(III)の染料	SR 49
ポリマーの種類		製造例 1 のポリマー	製造例 2 のポリマー	製造例 2 のポリマー
式(IV)の化合物の使用		使用	使用	使用せず
中和剤の種類		水酸化ナトリウム	水酸化ナトリウム	水酸化ナトリウム
物 性	印字濃度	1.24	1.29	1.35
	耐光性	◎	◎	×
	耐水性	◎	◎	○
	平均粒径 (nm)	96	82	82

(注) SR 49 : ソルベント・レッド 49 (オリエント化学工業(株)製、商品名: Oil Pink312)

【0081】表2に示された結果から、各実施例で得られた水系インクは、いずれも、耐光性及び耐水性に優れ、良好な印字濃度を有するものであることがわかる。
【0082】

【発明の効果】本発明の水系インクは、印字濃度が良好であり、耐光性及び耐水性に優れたものであるので、インクジェット記録用水系インクとして好適に使用しうるものである。

フロントページの続き

(72)発明者 澤田 道隆
和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所
内

Fターム(参考) 2C056 EA04 EA13 FC01
2H086 BA53 BA56 BA59 BA60
4J039 AD02 AD09 AD12 AD22 AE11
BC51 BC52 BE02 CA06 EA29
EA35 EA38 EA42 GA24

